

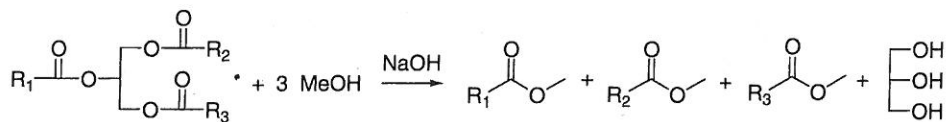
Référence : la chimie expérimentale
2 chimie organique et
minérale
R. Barbe JF le Marichal
Dunod p 89

5.2 SYNTHÈSE D'UN BIODIESEL PAR TRANSESTÉRIFICATION

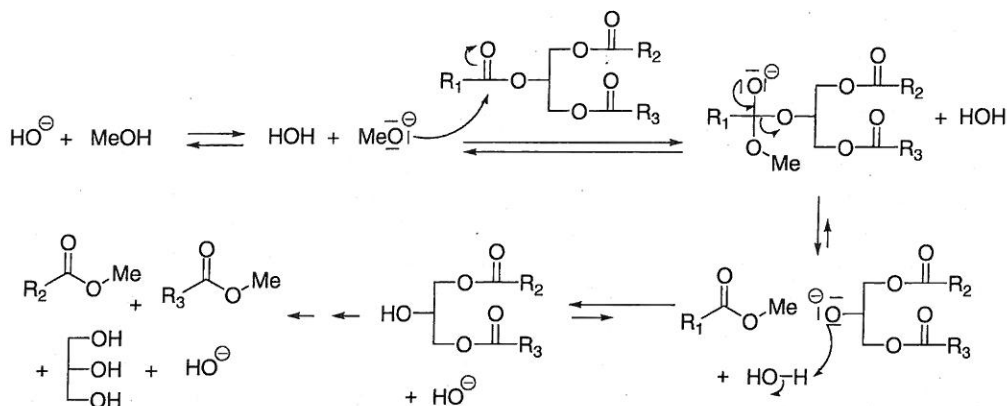
Durée	Difficulté
3	3

Parmi les nombreuses idées proposées afin de trouver un substitut au pétrole, la synthèse d'un ester, qui servirait de carburant, à partir d'huiles végétales a été expérimentée avec succès. Cette méthode présente trois avantages : tout d'abord, c'est une voie de recyclage des huiles usagées ; ensuite, le carburant synthétisé ne contient pas de composé soufré et ne participe donc pas à la formation des pluies acides ; enfin, le carbone rejeté dans l'atmosphère lors de l'utilisation du carburant est une restitution du CO_2 fixé lors de la croissance de la plante. Un tel carburant ne participe donc pas à l'augmentation de l'effet de serre.

Les huiles végétales et animales sont des triglycérides d'acides gras à partir desquels il est possible d'obtenir un mélange d'esters méthyliques qui constitue le biodiesel¹. Cette réaction, qui transforme un ester en un autre ester, est appelée une transestérification. Le schéma de la réaction est présenté ci-dessous :



Dans le méthanol, les ions hydroxyde HO^- sont en équilibre acido-basique avec les ions méthanolate CH_3O^- . Ces derniers réagissent avec les molécules de triglycéride pour former les esters méthyliques qui constituent le biodiesel.



Cette réaction de transestérification est un équilibre déplacé dans le sens de la formation des produits pour deux raisons principales. D'une part, les esters méthyliques sont moins encombrés, donc plus stables thermodynamiquement, que les triglycérides ; d'autre part, les ions hydroxyde sont mieux stabilisés en solution dans le glycérol que dans le méthanol.

La solution alcoolique d'hydroxyde de sodium doit contenir suffisamment d'ions HO^- pour produire une forte concentration d'ions méthanolate, mais pas trop pour éviter la saponification de l'huile. Il faut également tenir compte des acides carboxyliques qui peuvent être présents dans l'huile. Pour cela, la concentration en ions hydroxyde est établie en fonction de l'acidité de l'huile utilisée².

5.2.1 Évaluation de l'acidité de l'huile

Cette étape n'est nécessaire que si l'huile est déjà usagée ou de mauvaise qualité. Si par exemple, on utilise une huile d'olive non usagée, on peut considérer que la quantité d'acide qu'elle contient est négligeable et passer directement à la synthèse.

1. Les esters méthyliques sont moins visqueux et plus volatils que l'huile dont ils sont issus ; ils sont donc plus facilement utilisés comme carburant.
2. Selon sa qualité ou son degré d'usure, une huile contient une quantité variable d'acides carboxyliques libres issus de son hydrolyse.

Techniques expérimentales : titrage colorimétrique.

Produits chimiques : huile d'olive (assimilée à du trioléate de glycérine ; $C_{57}H_{104}O_6$; $M = 885,4 \text{ g.mol}^{-1}$; $d = 0,91$) ou toute autre huile végétale ; solution d'hydroxyde de sodium à $1,00 \text{ g.L}^{-1}$; isopropanol ; solution de phénolphthaléine

Matériel : burette ; ballon bicol (250 mL) ; réfrigérant ; ampoule de coulée ; agitateur magnétique chauffant ; erlenmeyer ; matériel pour CCM (plaques de silice, capillaires, cuve d'élution).

Mode opératoire	Commentaires
Dans un erlenmeyer, dissoudre 2 mL d'huile dans 30 mL d'isopropanol. Ajouter quelques gouttes de phénolphthaléine et titrer le mélange avec une solution d'hydroxyde de sodium à $1,00 \text{ g.L}^{-1}$. On obtient un volume à l'équivalence V_{eq} .	• L'isopropanol est utilisé pour rendre miscible l'huile et la solution aqueuse basique. • On titre ici un acide carboxylique : la phénolphthaléine est donc un bon indicateur coloré.

RÉSULTATS

Avec une huile de friture ayant été beaucoup utilisée, nous avons obtenu un volume à l'équivalence $V_{eq} = 4,2 \text{ mL}$. Si on utilise une huile d'olive non usagée, on pourra considérer que $V_{eq} = 0 \text{ mL}$.

REMARQUE

Le titrage décrit ci-dessus se rapproche de la détermination de l'indice d'acide d'un corps gras. Cet indice est la masse (en mg) d'hydroxyde de potassium KOH nécessaire pour déprotoner quantitativement les acides libres présents dans un gramme d'huile ; plus il est élevé, plus la qualité de l'huile est médiocre.

5.2.2 Synthèse du biodiesel

La quantité d'hydroxyde de sodium à utiliser pour transformer l'huile en biodiesel a été optimisée et les règles empiriques suivantes ont été établies :

1. pour un volume V_{eq} obtenu lors du titrage précédent, la masse (en gramme) d'hydroxyde de sodium à introduire par litre d'huile est :

$$m_{NaOH} = 3,5 + \frac{V_{eq}}{2} \text{ (où } V_{eq} \text{ est en mL) ;}$$

2. cinq à six moles de méthanol sont nécessaires pour convertir une mole d'huile.

Ainsi, pour convertir un litre de l'huile titrée dans la partie précédente ($\approx 1 \text{ mol}$ de triglycéride), il faudra préparer une solution de méthanol (200 mL ; $\approx 5 \text{ mol}$) contenant la masse d'hydroxyde de sodium :

$$m_{NaOH} = \left(3,5 + \frac{4,2}{2} \right) = 5,6 \text{ g.}$$

Dans cette expérience, il s'agit de ne transformer que 60 mL d'huile. On utilise alors 12 mL de méthanol et 0,34 g d'hydroxyde de sodium.

Techniques expérimentales : montage à reflux ; chromatographie sur couche mince ; utilisation d'une ampoule à décanter.

Produits chimiques : huile d'olive (assimilée à du trioléate de glycérine ; $M = 885,4 \text{ g.mol}^{-1}$; $d = 0,91$) ou toute autre huile végétale ; hydroxyde de sodium (NaOH ; $M = 40,0 \text{ g.mol}^{-1}$) ; méthanol ; solution saturée de chlorure d'ammonium ; sulfate de sodium anhydre ; diéthyléther ; pentane.

Matériel : ballon bicol (250 mL) ; réfrigérant ; ampoule de coulée ; agitateur magnétique chauffant ; erlenmeyer ; bain d'huile ; matériel de CCM (plaque de silice).

Sécurité : introduction de la solution basique dans l'huile chaude ; méthanol (toxique).

Mode opératoire	Commentaires
Dans un ballon bicol (250 mL) muni d'un réfrigérant et d'une ampoule de coulée (Figure 5.5), introduire 60 mL d'huile et la chauffer à 60 °C. Pendant ce temps, préparer dans un petit erlenmeyer la solution d'hydroxyde de sodium (ici, 0,34 g dans 12 mL de méthanol).	• On chauffe l'huile pour diminuer sa viscosité et obtenir un milieu homogène. • Avec une huile de bonne qualité, 0,18 g d'hydroxyde de sodium suffit. • NaOH se dissout difficilement dans le méthanol. L'utilisation d'une cuve à ultrasons accélère la dissolution.
Introduire la solution alcoolique dans une ampoule de coulée et l'introduire goutte à goutte.	• L'ajout est lent afin d'avoir un milieu homogène et de limiter l'émission de vapeur de MeOH (la température de l'huile est proche de celle d'ébullition de MeOH).
On remarque que le milieu est homogène.	• Le méthanol et l'huile sont miscibles.
Au bout d'une heure d'agitation, le mélange est ramené à température ambiante.	• On peut réduire la durée de réaction à 30 minutes avec une diminution acceptable de rendement (il reste alors un peu d'huile dans le biodiesel).
L'agitation arrêtée, deux phases se forment : au-dessus le biodiesel, en dessous le glycérol.	• Le glycérol est fortement polaire et protique, miscible avec l'eau, mais pas avec un ester possédant une longue chaîne carbonée.
Après décantation partielle dans une ampoule, les phases sont séparées.	• La décantation n'est parfaite qu'au bout de plusieurs heures. On peut tout de même séparer les phases avec une diminution acceptable du rendement.
La phase organique est lavée avec une solution saturée de chlorure d'ammonium (15 mL) et séchée sur sulfate de sodium anhydre Na_2SO_4 .	• L'ion NH_4^+ est un acide : il sert donc à neutraliser les bases encore présentes dans la phase organique. • Les solutions aqueuses permettent d'éliminer le glycérol du biodiesel.

MONTAGE

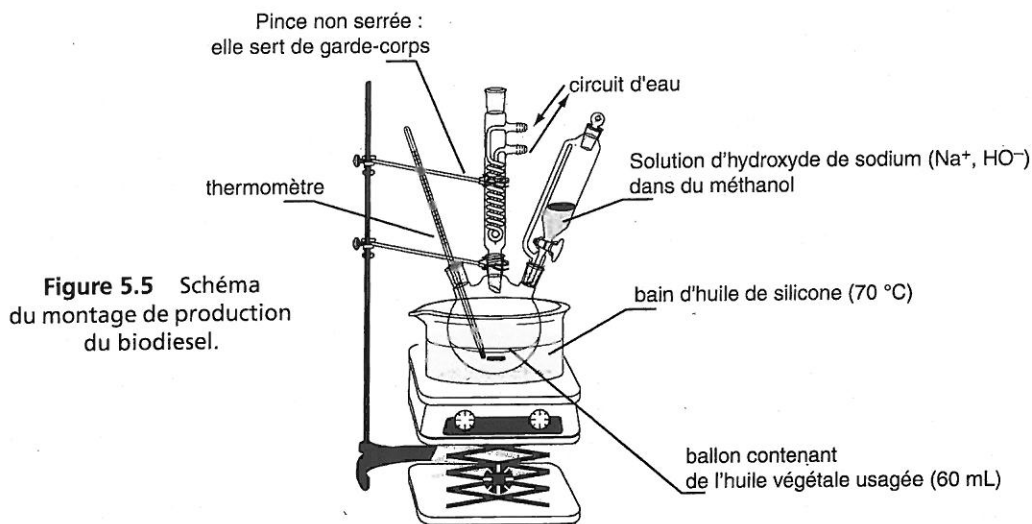


Figure 5.5 Schéma du montage de production du biodiesel.

CARACTÉRISATION

- Dans des piluliers distincts, diluer une goutte d'huile et une goutte de biodiesel avec un peu de diéthyléther. Identifier les solutions par chromatographie sur couche mince de silice éluée avec un mélange pentane / diéthyléther 20/1. Le R_f du biodiesel est 0,6, et celui de l'huile est de 0,2.
- Le biodiesel est également caractérisé par son spectre RMN (Figure 5.6). Les pics entre 3,6 et 3,7 ppm sont caractéristiques des $\text{O}-\text{CH}_3$, qui résultent de la réaction de

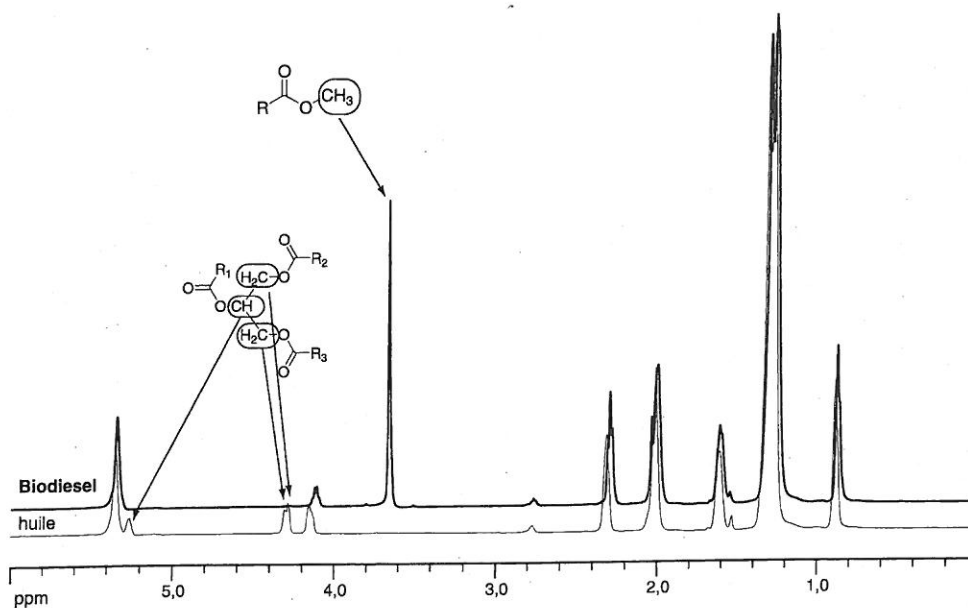


Figure 5.6 Spectre RMN de l'huile d'olive et du biodiesel.

On remarque la disparition des signaux caractéristiques de l'unité glycérol et l'apparition d'un singulet correspondant au groupe CH_3 de l'ester méthylique.

transestérification, sont présents avec une bonne intensité. En revanche, les pics à 4,3 et 5,25 ppm de la chaîne du glycérol de l'huile ont disparu.

RENDEMENT

Pour une masse d'huile de 52 g, on a isolé 43 g de biodiesel. On ne peut pas calculer de rendement précis, car l'huile n'est pas un corps pur. On peut considérer que la masse molaire de l'huile est trois fois celle du biodiesel et qu'une mole d'huile conduit à trois moles de biodiesel. On peut alors estimer le rendement :

$$r = \frac{m_{\text{biodiesel}}}{m_{\text{huile}}} = \frac{42}{52} = 0,83 \quad \text{soit } 83 \%$$

BIBLIOGRAPHIE

N.R. CLARKE ; J.P. CASEY ; E.D. BROWN ; E. ONEYMA ; K.J. DONAGHY (2006). « Preparation and Viscosity of Biodiesel from New and Used Vegetable Oil. An Inquiry-Based Environmental Chemistry Laboratory ». *J. Chem. Educ.*, 83, p. 257.